

**PENGHASILAN KARBON TERAKTIF DARIPADA KELONGSONG BIJI GETAH  
SEBAGAI BAHAN PENJERAP UNTUK PENYINGKIRAN PENCELUP**

**MOHD NAZRI IDRIS**

**UNIVERSITI SAINS MALAYSIA**

**2011**

**PENGHASILAN KARBON TERAKTIF DARIPADA KELONGSONG BIJI GETAH  
SEBAGAI BAHAN PENJERAP UNTUK PENYINGKIRAN PENCELUP**

**OLEH**

**MOHD NAZRI IDRIS**

**Tesis yang diserahkan untuk  
memenuhi keperluan bagi  
Ijazah Sarjana Sains**

**JULAI 2011**

## **PENGHARGAAN**

### **Dengan nama Allah (SWT) yang Maha Pemurah lagi Maha Mengasihani**

Alhamdulillah, bersyukur kehadiran Allah (SWT) yang telah mengurniakan kekuatan kepada saya untuk melaksanakan penyelidikan ini dalam masa yang ditetapkan.

Di sini saya merakamkan setinggi-tinggi penghargaan dan ucapan terima kasih kepada pendidik saya, Profesor Zainal Arifin Ahmad selaku penyelia utama yang banyak memberikan nasihat, panduan dan tunjuk ajar yang berguna dalam menyiapkan penyelidikan ini. Setulus penghargaan juga buat sahabat seperjuangan Dr. Mohd Azmier Ahmad dari Pusat Pengajian Kejuruteraan Kimia yang banyak menghulurkan sumbangan dan bimbingan sehingga penyelidikan ini dapat disiapkan dengan sempurna. Semoga Allah menjadikan amal jariah yang berkekalan.

Seterusnya penghargaan dan ucapan terima kasih juga ditujukan kepada saudara Mohamad Azwan Mad Naser, Pn. Habsah Haliman, Prof. Madya Ahmad Azmin Mohamad, Prof. Zakaria Mohd Amin dan rakan-rakan juruteknik pusat pengajian yang banyak membantu kerja-kerja penyelidikan ini. Tidak lupa juga kepada Dr. Shamsul Kamal Sulaiman dari Pusat Penyelidikan Mineral Malaysia dan En. Yushamdan dari Pusat Pengajian Fizik USM yang membantu dalam perlaksanaan sebahagian ujikaji penyelidikan ini.

Penghargaan yang tidak terhingga juga buat bonda tercinta Masrah Husain yang telah mendidik, membimbing dan menyumbang jasa yang tidak ternilai sepanjang pendidikan saya sehingga kini. Seterusnya titipan dan ucapan setinggi-tinggi terima kasih buat isteri tercinta Manirah Mohamad Alwi dan anak-anak Ahmad Suhail, Auni Afrina dan Ahmad Tha'qif atas segala pengorbanan, semangat dan kasih sayang yang diberikan bagi melengkapkan penyelidikan ini. Segala dorongan dan sokongan yang diberikan tidak akan saya lupai. Sekian, terima kasih.

***MOHD NAZRI IDRIS***

***JULAI 2011***

## **KANDUNGAN**

Penghargaan	ii
Kandungan	iii
Senarai Jadual	ix
Senarai Rajah	xi
Senarai Simbol	xv
Senarai Singkatan	xviii
Abstrak	xix
Abstract	xx

### **BAB SATU - PENGENALAN**

1.1	Latar belakang	1
1.2	Proses penyingkiran pencelup daripada air buangan	1
1.3	Penjerap karbon teraktif bagi penyingkiran pencelup	3
1.4	Penyataan masalah	4
1.5	Objektif	5

### **BAB DUA - KAJIAN PERSURATAN**

2.1	Pengenalan	6
2.2	Karbon teraktif	6
2.3	Prekursor (Kelongsong biji getah)	8
2.4	Rekabentuk eksperimen	9
2.4.1	Rekabentuk komposit pusat	11

2.5	Penyediaan karbon teraktif	13
2.5.1	Pengkarbonan	13
2.5.2	Pengaktifan	14
2.5.2(a)	Pengaktifan fizikal	14
2.5.2(b)	Pengaktifan kimia	15
2.5.2(c)	Pengaktifan kimiafizikal	16
2.6	Pencirian karbon teraktif	17
2.6.1	Sifat-sifat fizikal	19
2.6.1(a)	Hasilan karbon teraktif	19
2.6.1(b)	Luas dan liang permukaan	19
2.6.1(c)	Morfologi permukaan	20
2.6.2	Sifat-Sifat Kimia	21
2.6.2(a)	Analisis penghampiran dan muktamad	21
2.6.2(b)	Analisis kimia permukaan	22
2.6.2(c)	Analisis pembelauan sinar-X	24
2.7	Bahan pencilup	25
2.7.1	Pengkelasan dan penggunaan bahan pencilup	26
2.7.1(a)	Pencilup asas	26
2.7.1(b)	Pencilup reaktif	27
2.8	Penjerapan	27
2.8.1	Penjerapan fizikal	28
2.8.2	Penjerapan kimia	28
2.8.3	Isoterma penjerapan	29
2.8.3(a)	Isoterma Langmuir	29

2.8.3(b) Isoterma Freundlich	31
2.8.3(c) Isoterma Temkin	31
2.8.4 Kajian kinetik penjerapan	32
2.8.4(a) Model tertib pseudo-pertama	33
2.8.4(b) Model tertib pseudo-kedua	33
2.8.4(c) Model resapan intrazarah	34
2.8.4(d) Model peresapan Boyd	36
2.8.5 Termodinamik penjerapan	37
2.8.5(a) Kesan suhu	37
2.8.5(b) Parameter termodinamik	37
2.8.5(c) Tenaga pengaktifan	39
2.8.6 Penjanaan Semula KT	39

### BAB TIGA - BAHAN DAN KAEDAH EKSPERIMEN

3.1 Pengenalan	42
3.2 Bahan	42
3.2.1 Bahan prekursor	42
3.2.2 Bahan-bahan kimia	43
3.2.3 Gas	44
3.3 Peralatan-peralatan ujikaji	44
3.3.1 Relau tiub menegak	45
3.3.2 Peralatan dan kaedah pencirian bahan	48
3.3.2(a) Penjerapan isoterma nitrogen	48
3.3.2(b) Mikroskop imbasan elektron	48

3.3.2(c)	Analisis penghampiran	49
3.3.2(d)	Analisis muktamad	50
3.3.2(e)	Spektroskopi Inframerah Pengubahan Fourier	50
3.3.2(f)	Analisis pembelauan sinar-X	51
3.3.3	Peralatan dan kaedah penjerapan kelompok	51
3.3.3(a)	Pengocak takungan air isoterma	51
3.3.3(b)	Spektrofotometer UV-ternampak	52
3.4	Langkah-langkah eksperimen	52
3.4.1	Penyediaan prekursor	53
3.4.2	Penyediaan karbon teraktif	54
3.4.2(a)	Pengkarbonan prekursor	54
3.4.2(b)	Penjerapan isi dengan NaOH	54
3.4.2(c)	Penggasan karbon dioksida	55
3.4.3	Rekabentuk eksperimen penyediaan KT	56
3.4.3(a)	Penetapan model dan analisis statistik	57
3.4.4	Kajian kelompok keseimbangan	58
3.4.4(a)	Kesan kepekatan awal dan tempoh tindak balas	59
3.4.4(b)	Kesan suhu larutan	59
3.4.4(c)	Kesan pH larutan	60
3.4.4(d)	Isoterma penjerapan	60
3.4.5	Kajian kinetik kelompok	61
3.4.5(a)	Kinetik penjerapan	61
3.4.6	Termodinamik penjerapan	61
3.4.7	Penjanaan semula KT	62

## BAB EMPAT - KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

4.1	Pengenalan	64
4.2	Rekabentuk ekperimen	64
4.2.1	Pembentukan model persamaan regresi	64
4.2.2	Analisis Varians	66
4.2.3	Penyingkiran MH	71
4.2.4	Penyingkiran RBR	74
4.2.5	Penghasilan KT	76
4.2.6	Proses pengoptimuman	78
4.3	Pencirian karbon teraktif	82
4.3.1	Analisis luas permukaan dan liang	82
4.3.2	Morfologi permukaan	84
4.3.3	Analisis penghampiran dan analisis muktamat	87
4.3.4	Kimia permukaan	88
4.3.5	Analisis pembelauan sinar-X	92
4.4	Kajian penjerapan kelompok	94
4.4.1	Kajian keseimbangan kelompok	94
4.4.1(a)	Kesan tempoh sentuh dan kepekatan awal pencilup	94
4.4.1(b)	Kesan suhu penjerapan	97
4.4.1(c)	Kesan pH larutan	99
4.5	Isoterma penjerapan	101
4.5.1	Analisis model isoterma penjerapan	101
4.6	Kinetik penjerapan	108



4.7	Mekanisme penjerapan	111
4.8	Termodinamik penjerapan	117
4.9	Penjanaan semula KT	120

## BAB LIMA - KESIMPULAN DAN CADANGAN

5.1	Kesimpulan	122
5.2	Cadangan	123
	Rujukan	124
	Senarai Penerbitan	140
	Lampiran	141

## SENARAI JADUAL

		Muka surat
Jadual 2.1	Produk pertanian yang digunakan bagi penyediaan KT dengan kos yang lebih rendah	9
Jadual 2.2	Hasilan KT dengan penggunaan kaedah kimiafizikal yang melibatkan agen kimia dan gas pengoksidaan	18
Jadual 2.3	Analisis penghampiran bagi bahan buangan pertanian dan hasilan KT	23
Jadual 2.4	Keadaan bentuk isoterma Langmuir dalam penjerapan (Weber dan Chakkravorti, 1974)	30
Jadual 2.5	Perbandingan kecekapan penjanaan semula KT	41
Jadual 3.1	Senarai bahan-bahan kimia yang digunakan	43
Jadual 3.2	Sifat-sifat bahan pencelup MH dan RBR (Sigma Aldrich)	44
Jadual 3.3	Pembolehubah bebas dan aras-aras yang dikodkan bagi RKP	56
Jadual 3.4	Set lengkap eksperimen yang diperolehi melalui RKP	57
Jadual 4.1	Penetapan pembolehubah dan respon yang diperolehi melalui kaedah RKP	65
Jadual 4.2	Nilai-nilai AV bagi model kuadratik penyingkiran MH ( $Y_1$ )	67
Jadual 4.3	Nilai-nilai AV bagi model kuadratik penyingkiran RBR ( $Y_2$ )	67
Jadual 4.4	Nilai-nilai AV bagi model kuadratik hasilan KT ( $Y_3$ )	68
Jadual 4.5	Keadaan optimun penyediaan KT serta nilai-nilai respon untuk penyingkiran MH (KT-MH)	81

Jadual 4.6	Keadaan optimum penyediaan KT serta nilai-nilai respon untuk penyingkiran RBR (KT-RBR)	81
Jadual 4.7	Keputusan analisis luas permukaan dan liang hasil-hasilan KT	82
Jadual 4.8	Keputusan analisis penghampiran dan analisis muktamat	88
Jadual 4.9	Frekuensi penyerapan inframerah yang diperolehi daripada FTIR	91
Jadual 4.10	Parameter isoterma penyingkiran MH	104
Jadual 4.11	Parameter isoterma penyingkiran RBR	104
Jadual 4.12	Model kinetik tertib pseudo-pertama dan pseudo-kedua bagi penyerapan MH pada suhu 30 °C	111
Jadual 4.13	Model kinetik tertib pseudo-pertama dan pseudo-kedua bagi penyerapan RBR pada suhu 30 °C	111
Jadual 4.14	Model pemalar resapan intrazarah pagi penyerapan MH	116
Jadual 4.15	Model pemalar resapan intrazarah pagi penyerapan RBR	116
Jadual 4.16	Parameter termodinamik bagi penyerapan pencelup MH dan RBR pada suhu berbeza	118
Jadual 4.17	Kecekapan penjanaan semula KT terhadap penyerapan pencelup MH dan RBR	120

## SENARAI RAJAH

		Muka surat
Rajah 2.1	Pembinaan RKB dengan penggunaan tiga faktor pembolehkan (Zhang et al., 2007).	12
Rajah 2.2	Morfologi KT daripada batang <i>arundo donax</i> pada suhu pengkarbonan dan NJI yang berbeza; (a) keadaan sebelum pengkarbonan, (b) KT pada 400 °C dan NJI 1.5, (c) KT pada 500 °C dan NJI 2.0, dan (d) KT pada 500 °C dan NJI 2.5 (Vernersson et al., 2002)	21
Rajah 2.3	Plot resapan intrazarah Waber-Morris beberapa hidrokarbon aromatik polisiklik (Ant-antrasin, Acep-acenaftin, Flour-Florin, Fln-florantin, Nap-naftalena dan Pyr-pirena) terhadap KT granular (Valderrama et al., 2008)	35
Rajah 2.4	Gambarajah skematik proses penjanaan semula bahan penyerap pada KT (Purkait et al., 2007)	40
Rajah 3.1	Kelongsong biji getah	43
Rajah 3.2	Relau tiub menegak bagi proses pengkarbonan dan pengaktifan KT	46
Rajah 3.3	Keratan rentas relau tiub menegak dan rektor	46
Rajah 3.4	Aliran keseluruhan proses yang berlaku di dalam relau tiub menegak bagi penghasilan KT	47
Rajah 3.5	Carta alir perlaksanaan keseluruhan kajian	53
Rajah 4.1	Perkaitan nilai jangkaan dan eksperimen penyingkiran MH	69
Rajah 4.2	Perkaitan nilai jangkaan dan eksperimen penyingkiran RBR	70

Rajah 4.3	Perkaitan nilai jangkaan dan eksperimen hasil KT	70
Rajah 4.4	Permukaan respon interaksi suhu dan tempoh pengaktifan bagi peratus penyingkiran MH	71
Rajah 4.5	Permukaan respon interaksi suhu dan NJI bagi peratus penyingkiran MH	72
Rajah 4.6	Permukaan respon interaksi suhu dan tempoh pengaktifan bagi peratus penyingkiran RBR	74
Rajah 4.7	Permukaan respon interaksi suhu dan NJI bagi peratus penyingkiran RBR	75
Rajah 4.8	Permukaan respon interaksi suhu dan tempoh pengaktifan bagi peratus penghasilan KT	77
Rajah 4.9	Permukaan respon interaksi suhu dan NJI bagi peratus penghasilan KT	78
Rajah 4.10	Penjerapan N <sub>2</sub> pada 77K (a) Isoterma penjerapan dan (b) Taburan saiz liang	84
Rajah 4.11	Morfologi permukaan (a) Prekursor, (b) Arang, (c) KT-MH dan (d) KT-RBR	85
Rajah 4.12	Keputusan EDAX terhadap sampel (a) KT-MH dan (b) KT-RBR	87
Rajah 4.13	Analisis kimia permukaan terhadap KBG, arang, KT-MH dan KT-RBR	90
Rajah 4.14	Analisis struktur XRD terhadap arang, KT-MH dan KT-RBR	93
Rajah 4.15	Kesan tempoh sentuh pada pelbagai kepekatan awal bagi suhu 30 °C (a) MH dan (b) RBR	95

Rajah 4.16	Kesan suhu larutan terhadap keupayaan penjerapan (a) MH dan (b) RBR pada kepekatan awal 200 mg/L	98
Rajah 4.17	Kesan pH kepada peratus penyingkiran (a) MH dan (b) RBR	100
Rajah 4.18	Plot isoterma penjerapan (a) Langmuir, (b) Freundlich dan (c) Temkin bagi penjerapan MH pada suhu 30 ( $\diamond$ ), 50 ( $\square$ ) dan 70 °C ( $\Delta$ )	103
Rajah 4.19	Plot isoterma penjerapan (a) Langmuir, (b) Freundlich dan (c) Temkin bagi penjerapan RBR pada suhu 30 ( $\diamond$ ), 50 ( $\square$ ) dan 70 °C ( $\Delta$ )	103
Rajah 4.20	Kesan kepekatan awal kepada faktor pemisah tanpa dimensi bagi (a) MH dan (b) RBR pada suhu 30 ( $\diamond$ ), 50 ( $\square$ ) dan 70 °C ( $\Delta$ )	106
Rajah 4.21	Kinetik penjerapan bagi (a) tertib pseudo-pertama dan (b) tertib pseudo-kedua bagi penjerapan MH pada suhu 30 °C.	110
Rajah 4.22	Kinetik penjerapan bagi (a) tertib pseudo-pertama dan (b) tertib pseudo-kedua bagi penjerapan RBR pada suhu 30 °C.	110
Rajah 4.23	Graf model peresapan intrazarah bagi penjerapan MH (a) keseluruhan proses sehingga keseimbangan, (b) mekanisme penjerapan tahap I, (c) mekanisme penjerapan tahap II dan (d) mekanisme penjerapan Tahap III	114
Rajah 4.24	Graf model peresapan intrazarah bagi penjerapan RBR (a) keseluruhan proses sehingga keseimbangan, (b) mekanisme penjerapan tahap I, (c) mekanisme penjerapan tahap II dan (d) mekanisme penjerapan Tahap III	115
Rajah 4.25	Graf plot Boyd bagi penjerapan (a) MH dan (b) RBR	117

Rajah 4.26	Persamaan garis lurus bagi penentuan parameter termodinamik untuk penyingkiran (a) MH dan (b) RBR	118
Rajah 4.27	Persamaan garis lurus bagi penentuan tenaga pengaktifan, $E_a$ untuk penyingkiran (a) MH dan (b) RBR	119

## SENARAI SIMBOL

Simbol	Penyataan	Unit
A	Faktor Arrhenius	-
$A_i$	Nilai penjerapan pada komponen i	-
b	Pemalar haba penjerapan Temkin	J/mol
$b_c$	Panjang bahagian bagi sel	cm
$b_i$	Pekali kesan lurus	-
$b_{ii}$	Pekali kesan kuadratik	-
$b_{ij}$	Pekali kesan hasil silangan	-
$b_o$	Pekali malar	-
$B_T$	Nilai model Boyd pada jeda masa t	-
c	Kepekatan larutan	mg/L
C	Pemalar bagi ketebalan sempadan lapisan	-
$C_{Ae}$	Jumlah bahan terjerap yang dijerap pada keseimbangan	mg/L
$C_e$	Kepekatan larutan pada keseimbangan	mg/L
$C_o$	Kepekatan awal larutan	mg/L
d	Jarak antara dua satah kekisi hablur	nm
$E_a$	Tenaga pengaktifan	kJ/mol
F	Pecahan larutan yang dijerap pada jeda masa t	-
h	Kadar penjerapan permukaan	mg/g jam



$k_1$	Pemalar kadar penjerapan tertib pseudo-pertama	1/jam
$k_2$	Pemalar kadar penjerapan tertib pseudo-kedua	g/mg jam
$k_d$	Pekali taburan	-
$k_F$	Pemalar isoterma Freundlich	$(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$
$k_i$	Pemalar kadar penyerapan intrazarah	mg/g jam
$k_L$	Tenaga penjerapan malar isoterma Langmuir	-
$k_T$	Pemalar isoterma Temkin	L/g
$n$	Pemalar isoterma Freundlich	-
$n$	Integer	-
$N$	Bilangan data eksperimen	-
$n_c$	Titik pusat	-
$q_e$	Jumlah bahan terjerap yang dijerap per unit jisim penjerap	mg/g
$q_{e,eks}$	Keupayaan penjerapan eksperimen	mg/g
$Q_m$	Jumlah maksimum bahan terjerap bagi pembentukan monolapisan	mg/g
$q_t$	Jumlah bahan terjerap pada jeda masa $t$	mg/g
$R$	Pemalar gas	J/mol K
$R^2$	Pekali sekaitan	-
$R_L$	Pemalar faktor pisahan	-
$T$	Suhu	K

$t$	Masa	jam
$V$	Isipadu larutan	L
$W$	Berat	g
$W_c$	Berat kering	g
$W_o$	Berat basah	g
$x_1$	Pembolehubah suhu pengaktifan	$^{\circ}\text{C}$
$x_2$	Pembolehubah tempoh pengaktifan	jam
$x_3$	Pembolehubah nisbah jerap isi	-
$x_i$	Pembolehubah bebas	-
$x_j$	Pembolehubah bebas	-
$Y$	Respon yang dikira oleh model	-
$\alpha$	Jarak paksi daripada titik pusat	-
$\varepsilon_{\lambda}$	Pekali keberserapan molar pada jarak gelombang, $\lambda$	-
$\lambda$	Jarak gelombang	$\text{\AA}$
$\Delta H^{\circ}$	Perubahan entalpi piawai	kJ/mol
$\Delta G^{\circ}$	Tenaga bebas Gibbs	kJ/mol
$\Delta S^{\circ}$	Perubahan entropi piawai	J/mol K

## SENARAI SINGKATAN

Singkatan	Penyataan
-----------	-----------

AV	Analisis varians
BET	Brunauer-Emmett-Teller
EDX	Energy Dispersive X-Ray (Serakan tenaga sinar-X)
FTIR	Fourier Transform Infrared (Inframerah Transformasi Fourier)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (Kesatuan Kimia Tulen dan Gunaan Antarabangsa)
KBG	Kelongsong biji getah
KPR	Kaedah Permukaan respons
KT	Karbon teraktif
MH	Malacit hijau
NJI	Nisbah jerap isi
RBR	Remazol biru R
RE	Rekabentuk eksperimen
RKB	Rekabentuk komposit berpusat
SEM	Scanning Electron Microscopy (Mikroskop imbasan elektron)
XRD	X-Ray Diffraction (Pembelauan sinar-X)

# **PENGHASILAN KARBON TERAKTIF DARIPADA KELONGSONG BIJI GETAH SEBAGAI BAHAN PENJERAP UNTUK PENYINGKIRAN PENCELUP**

## **ABSTRAK**

Kajian ini dilaksanakan bagi memperolehi karbon teraktif (KT) daripada kelongsong biji getah. Kaedah pengaktifan kimiafizikal melalui rawatan natrium hidroksida (NaOH) dan penggasan karbon dioksida (CO<sub>2</sub>) telah digunakan. Rekabentuk komposit pusat dipilih bagi menentukan keadaan operasi optimum antara suhu, tempoh pengaktifan dan nisbah jerap isi (NJI) NaOH:arang, bagi penghasilan KT sebagai bahan penjerap kepada pencilup-pencilup malacit hijau (MH) dan remazol biru R (RBR). Beberapa siri pencirian digunakan untuk menentukan sifat hasilan KT. Keadaan optimum KT yang diperolehi adalah pada julat 700-850 °C, 1.0-2.2 jam dan 1.0-2.4 masing-masing bagi suhu, tempoh pengaktifan dan NJI. Analisis penjerapan N<sub>2</sub> mendapati, luas permukaan BET bagi KT, melebihi 900 m<sup>2</sup>/g dengan julat mesolintang melebihi 2 nm. Imej SEM menunjukkan liang terbentuk secara sekata dengan struktur permukaan yang heterogen. Analisis FTIR mendapati beberapa kumpulan berfungsi hadir pada permukaan KT. Data-data keseimbangan penjerapan telah dipadankan dengan model-model isoterma Langmuir, Freundlich dan Temkin. Bagi penjerapan MH, data keseimbangan menepati model isoterma Langmuir dan penjerapan RBR menepati model Temkin, berdasarkan nilai R<sup>2</sup> tertinggi ( $\approx 1$ ). Kinetik penjerapan turut dipadankan dengan model-model tertib pseudo-pertama, pseudo-kedua dan resapan intrazarah. Parameter-parameter termodinamik seperti  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  dan  $E_a$  juga ditentukan. Mekanisme penjerapan telah disifatkan berlaku secara penjerapan fizikal dengan semua nilai  $E_a < 40$  KJ/mol.

# **PRODUCTION OF RUBBER SEED COAT BASED ACTIVATED CARBON AS ADSORBENT FOR DYES REMOVAL**

## **ABSTRACT**

This study investigates the extraction of rubber seed coat based activated carbon (AC) using physicochemical activation method which consists of sodium hydroxide (NaOH) treatment and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) gasification. Center composite design is chosen to determine the optimum operation condition variable i.e. activation temperature, activation time and impregnation ratio (IR) NaOH:char, to obtain AC as adsorbent for the malachite green and remazol brilliant blue R dyes. Series of characterization were used to determine the properties of these AC. The optimum condition is obtained in the temperature range of 700-850 °C, 1.0-2.2 hours and IR ratio of 1.0-2.4. N<sub>2</sub> adsorption analysis had shown that the BET surface area of AC were higher than 900 m<sup>2</sup>/g and occur in mesopores range more than 2 nm. The SEM images revealed that the pores were widely distributed with heterogeneous surface area. The FTIR analysis had shown the presence of several functional groups on the AC surface. The equilibrium data was fitted to Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm model. For MG removal, the equilibrium data was best represented by Langmuir model, while RBR removal was fitted to Temkin model based on higher R<sup>2</sup> value ( $\approx 1$ ). The kinetic data was fitted to pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticle diffusion model. Thermodynamic parameters such as  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  and  $E_a$  were calculated, which indicated that the present system followed the physical adsorption mechanism, with all activation energy,  $E_a < 40$  KJ/mol.

# **BAB SATU**

## **Pengenalan**

### **1.1 Latar belakang**

Peningkatan permintaan komoditi terhadap industri tekstil telah menyebabkan peningkatan dalam penggunaan bahan pencelup. Dengan anggaran 7 hingga  $10 \times 10^5$  tan metrik penghasilannya setahun serta lebih 100,000 jenis bahan pencelup yang ada di pasaran, industri tekstil menjadi salah satu penyumbang kepada pencemaran air (Al-Degs et al., 2008). Dianggarkan sekitar 10-15% daripada bahan pencelup yang digunakan telah dilepaskan ke persekitaran melalui sisa air buangan (Bae dan Freeman, 2007).

Bahan-bahan pencelup dianggap sebagai pencemar kerana bersifat toksik, karsinogenik dan mutagenik (Alves et al., 2007). Bahan ini juga memberi kesan warna kepada air dan kawasan persekitaran bawaannya di samping berupaya menyerap dan memantulkan kembali sinaran matahari. Ini akhirnya boleh mengganggu proses metabolisme biologi dan menyebabkan kemusnahan kepada ekosistem komuniti akuatik. Oleh itu, usaha-usaha merawat sisa air buangan yang mengandungi bahan pencelup merupakan satu perkara yang amat penting dan perlu dititikberatkan bagi menjamin kelangsungan hidup yang lestari.

### **1.2 Proses penyingkiran pencelup daripada air buangan**

Dalam masa tiga dekad kebelakangan ini, beberapa kaedah penyingkiran pencelup daripada air buangan seperti kaedah fizikal, kimia dan biologi telah diperkenalkan. Rawatan melalui kaedah biologi merupakan alternatif kepada proses

kimia dan fizikal (Al-Degs et al., 2008). Kaedah-kaedah biopenguraian seperti penyahwarnaan fungus, penguraian mikrobial, penjerapan biomas mikrobial, dan sistem bioremediasi adalah antara yang lazim digunakan dalam industri kerana kebanyakan mikroorganisma seperti bakteria dan fungus boleh menompok dan mengurai kepada bahan pencemaran yang berlainan (Ergene et al., 2009). Bagaimanapun penggunaan ini agak terhad akibat kekangan teknikal seperti keperluan luas kawasan yang besar, kepekaan terhadap perubahan tahap toksik dan proses serta rekabentuk yang terhad (Forgacs et al., 2004).

Kaedah kimia merangkumi proses pengentalan, pengapungan-penapisan, pemendakan-pembukuan, elektroapungan, elektrokinetik pengentalan, pengoksidaan, penyinaran dan elektrokimia. Teknik-teknik ini memerlukan kos yang tinggi. Meskipun bahan pencelup dapat disingkirkan, namun penompokan kepekatan enapcemar akan menyumbang pula kepada masalah pelupusan (Gerçel et al., 2008).

Kaedah fizikal terdiri daripada beberapa kategori, antaranya proses penapisan membran (seperti penapisan nano, osmosis berbalik dan elektrodialisis) dan proses penjerapan. Antara kelemahan proses penapisan membran ialah jangka hayat yang terhad sebelum membran itu sendiri kotor dan kos penggantian juga merupakan satu kekangan yang utama. Manakala, proses penjerapan melalui kaedah fizikal telah berjaya menambat hati para penyelidik dan pengguna kerana boleh menyingkirkan pelbagai jenis bahan pencelup. Di samping itu kos pengeluarannya juga lebih rendah dan tidak memerlukan langkah prarawatan tambahan sebelum digunakan (Crini, 2006).

### **1.3 Penjerap karbon teraktif bagi penyingkiran pencelup**

Proses penjerapan dengan menggunakan karbon teraktif (KT) telah terbukti amat berkesan bagi merawat air buangan pencelup. Keistimewaan ini adalah berdasarkan aspek rekabentuknya yang mudah, kecekapan yang tinggi dan proses pengoperasiannya yang senang. Walaupun kos penghasilannya lebih rendah berbanding kaedah-kaedah lain, namun penghasilannya secara komersial masih lagi dianggap mahal. Kebanyakan KT tersebut dihasilkan daripada arang batu dan kok. Maka, penyediaan KT dengan keupayaan penjerapan yang tinggi daripada bahan-bahan yang murah dan mudah diperolehi amat diperlukan kepada penyelesaian permasalahan ini.

Pelbagai kajian telah dilakukan dengan menggunakan sumber-sumber sisa pertanian sebagai prekursor kepada pembentukan KT. Antaranya adalah daripada hampas tebu (Giraldo-Gutiérrez dan Moreno-Piraján, 2008), buluh (Chan et al., 2008), kulit delima (Amin, 2009), biji kurma (Hameed et al., 2009), akar vetivers (Altenor et al., 2009), biji jagung (Balathanigaimani et al., 2009), tandan kelapa sawit (Hameed et al., 2009), tempurung kelapa (Tan et al., 2008), jerami padi (Sahu et al., 2009), gentian batang kapas (Li et al., 2009 ) dan kulit manggis (Ahmad dan Alrozi, 2010). Dapat diperhatikan bahawa sebahagian daripada penyelidikan yang dihasilkan banyak menggunakan sisa pertanian yang juga mudah diperolehi di negara ini.

Antara sisa pertanian lain yang banyak diperolehi di Malaysia adalah kelongsong biji getah (KBG). Bahan ini boleh diperolehi dengan mudah kerana maklumat statistik penanaman pokok getah di Malaysia sehingga tahun 2009 masih kekal sebanyak 1,021,540 hektar seperti yang dinyatakan oleh Jabatan Statistik Malaysia (Lembaga Getah Malaysia, 2011). Penggunaan KBG sebagai sumber KT kepada rawatan air buangan pencelup dapat mengurangkan kos prekursor KT.



#### **1.4    Penyataan masalah**

Antara pencelup yang lazim digunakan di dalam industri tekstil adalah malacit hijau (MH) dan remazol biru R (RBR) yang masing-masing boleh dikelaskan sebagai bahan pencelup asas dan pencelup reaktif. Namun di akhir proses penggunaannya, bahan-bahan pencelup ini akan disingkirkan dan memasuki saluran serta sumber-sumber air. Kehadiran pencelup-pencelup ini boleh menyumbang kepada masalah alam sekitar dan organisma hidup kerana sifat-sifatnya yang toksik, karsionogenik dan mutagenik (Culp et al., 2006).

Untuk itu, usaha bagi menyingkirkan bahan pencelup daripada air buangan dengan menggunakan kaedah penjerapan fizikal kini mendapat perhatian. Penggunaan bahan penjerap daripada KT telah mengatasi penggunaan bahan-bahan penjerap lain seperti alumina, gel silika, zeolit dan sebagainya. Antara penggunaan terawal bahan penjerap KT adalah berasaskan arang batu dan bahan-bahan buangan pertanian seperti jerami padi (Sahu et al., 2009), tempurung kelapa (Tan et al., 2008) dan sisa kayu sawit (Gupta dan Suhas, 2009). Sehingga kini, penggunaan KBG sebagai bahan prekursor kepada KT masih belum mendapat perhatian yang meluas daripada para penyelidik. Kajian awal terhadap penghasilan KT daripada KBG melalui penggunaan kaedah fizikal berasaskan stim telah diperkenalkan oleh Sun dan Jiang, (2010). Namun penggunaan kaedah kimiafizikal dan aplikasinya terhadap penyingkiran kedua-dua pencelup MH dan RBR masih belum dikenalpasti dan dilaksanakan.

Oleh itu, pembaharuan dalam kajian ini adalah untuk menghasilkan KT daripada KBG melalui penggunaan kaedah kimiafizikal dengan menggunakan NaOH sebagai bahan jerap isi dan CO<sub>2</sub> sebagai gas pengaktifan. Kajian ini juga telah menjurus kepada

penggunaan hasilan KT sebagai bahan penjerap kepada kedua-dua bahan pencelup MH dan RBR yang banyak menyumbang kepada masalah pencemaran air.

## **1.5 Objektif**

Objektif kajian ini adalah untuk:

1. Menghasilkan KT daripada KBG melalui kaedah pengaktifan kimiafizikal dengan menggunakan NaOH sebagai bahan jerap isi dan CO<sub>2</sub> sebagai gas pengaktifan.
2. Mendapatkan pembolehubah pengoperasian yang optimum bagi penghasilan KT melalui pengawalan suhu pengaktifan, tempoh pengaktifan dan nisbah jerap isi (NJI) NaOH:arang melalui kaedah rekabentuk komposit berpusat (RKB)
3. Membuat pencirian terhadap KT yang dihasilkan melalui penentuan luas permukaan, morfologi permukaan, analisis muktamat dan kimia permukaan.
4. Mengkaji kesan kepekatan awal bahan terjerap, tempoh sentuh, suhu dan pH penjerapan bagi bahan pencelup asas MH dan pencelup reaktif RBR terhadap KT yang dihasilkan melalui ujian penjerapan kelompok.
5. Menentukan keupayaan penjerapan KT yang dihasilkan daripada KBG melalui analisis isoterma penjerapan, kinetik, termodinamik dan penjanaan semula.

## **BAB DUA**

### **KAJIAN PERSURATAN**

#### **2.1 Pengenalan**

Bab ini keseluruhannya menerangkan secara ringkas aspek-aspek berkaitan kajian yang dilaksanakan dan telah dibahagikan kepada beberapa bahagian. Dua bahagian awal masing-masing mengulas perkara-perkara berkaitan bahan KT dan sumber-sumber yang boleh digunakan bagi menghasilkan bahan berkenaan. Bahagian ketiga menerangkan kaedah rekabentuk eksperimen (RE) yang telah dipilih dan digunakan dalam menentukan hasilan KT yang paling optimum untuk sesuatu aplikasi. Bahagian keempat mengulas kaedah-kaedah yang boleh dilaksanakan dalam penyediaan KT dengan mempertimbangkan semua faktor yang boleh mempengaruhi hasilan akhir KT berkenaan. Jenis-jenis pencirian bagi menentukan keupayaan dan kecekapan KT telah diringkas dan diteliti di dalam bahagian kelima. Kepentingan dan permasalahan berkaitan penggunaan bahan pencelup yang digunakan sebagai bahan terjerap diuraikan di dalam bahagian keenam. Pembolehubah-pembolehubah keupayaan KT sebagai bahan penyerap dijelaskan di dalam bahagian akhir melalui penggunaan teori-teori isoterma penyerapan, kajian kinetik, termodinamik dan proses penjanaan semula.

#### **2.2 Karbon teraktif (KT)**

KT adalah satu istilah generik bagi kumpulan bahan karbon berkeliangan tinggi yang tidak dapat dicirikan oleh formula struktur atau melalui analisis kimia (McDougall dan Hanhock, 1980). KT adalah sejenis bahan amorfus. Bahan ini boleh diperolehi daripada pelbagai sebatian karbon yang dihasilkan melalui kaedah pengaktifan fizikal,

kimia atau kimiafizikal (Soleimani dan Kaghazchi, 2008). Unsur-unsur selain karbon yang sering didapati dalam KT adalah oksigen dan sebahagian kecilnya hidrogen, nitrogen dan sulfur. Unsur-unsur ini diperolehi daripada prekursor berkenaan atau hadir semasa penyediaannya. Manakala molekul-molekul yang terikat di dalam KT terdiri daripada kumpulan-kumpulan berfungsi seperti karboksil, fenol dan karbonil yang secara umumnya adalah berasid (Rodríguez-Reinoso et al., 2001). Sifat-sifat utama KT ini adalah luas permukaan dalaman dan isipadu liangnya yang tinggi iaitu antara 500-1500 m<sup>2</sup>/g. Sifat ini menyumbang kepada keupayaan penjerapan yang tinggi dengan penyediaan tapak tindakan yang lebih banyak. Malah KT adalah penjerap yang sangat berkualiti, senang direkabentuk dan operasi penggunaan yang mudah. (Heschel dan Klose, 1995).

Hasil komersial KT boleh diperolehi daripada sumber arang batu jenis antrasit, bitumen dan lignit (Ahmedna et al., 2000). Namun kos KT ini agak mahal. Oleh itu, hasil KT daripada sumber-sumber alternatif lain terutamanya sisa pertanian seperti biji jagung (Balathanigaimani et al., 2009), tandan kelapa sawit (Hameed et al., 2009), tempurung kelapa (Tan et al., 2008), jerami padi (Sahu et al., 2009), gentian batang kapas (Li et al., 2009) dan kulit manggis (Ahmad dan Alrozi, 2010) telah dilaksanakan. Sisa pertanian tersebut mudah diperolehi tanpa melibatkan kos yang tinggi.

Hasil KT banyak digunakan dalam industri minyak dan gas, industri makanan, farmasi, industri hidrometalurgi (perolehan emas dan perak), teknologi air dan rawatan air kumbahan. Dalam teknologi perawatan air kumbahan, KT telah digunakan bagi merawat dan menyingkirkan komponen-komponen warna dan lain-lain bendasing organik yang tidak diingini (Dabrowski A, 2001).

### **2.3 Prekursor (Kelongsong biji getah)**

Pokok getah (*Hevea brasiliensis*) ialah pokok daripada keluarga *Euphorbiaceae*. Hasil utama pokok ini adalah lateks (susu getah). Pembuatan produk getah telah dikenalpasti sebagai industri utama di dalam Program Perindustrian Malaysia. Pelbagai agensi telah dibentuk bagi kemajuan hasilan getah ini terutama dalam teknologi pembuatan seperti sebatian tayar celup, baju getah kalis peluru, komponen automotif dan sebagainya (Lembaga Getah Malaysia, 2011). Namun penyelidikan tentang penggunaan kelongsong biji getah (KBG) masih belum dipelopori sepenuhnya. KBG merupakan kulit luar biji getah yang keras dan liat dan mempunyai sisiran bucu yang tajam. Bahagian ini menutupi biji getah sehingga ke peringkat matang sebelum diserakkan melalui mekanisme peletupan. Penggunaan KBG masih kurang mendapat perhatian berbanding biji getah yang telah banyak dibangunkan sebagai bahan biodisel (Ramadhas et al., 2005). Sun dan Jiang, (2010) dalam kajian mereka mendapati peratusan karbon yang terdapat di dalam KBG adalah tinggi iaitu 13.97% dan sesuai untuk dijadikan sebagai prekursor untuk KT. Jadual 2.1 menunjukkan pelbagai sisa pertanian sebagai prekursor bagi penghasilan KT yang lebih ekonomik.

Jadual 2.1 Produk pertanian yang digunakan bagi penyediaan KT dengan kos yang lebih rendah

<b>Prekursor</b>	<b>Rujukan</b>
Biji kurma	(Hameed et al., 2009)
Akar vetiver	(Altenor et al., 2009)
Hampas kopi	(Oliveira et al., 2009)
Gentian kayu kapas	(Li et al., 2009 )
Kulit Oren	(Khaled et al., 2009 )
Kulit delima	(Amin, 2009)
Kulit durian	(Chandra et al., 2007)
Kelongsong biji getah	(Sun dan Jiang, 2010)
Kulit kacang	(Cabal et al., 2009)
Biji loquat	(Sütcü dan Demiral, 2009)
Biji ceri	(Olivares-Mari'n et al., 2006; Jaramillo et al., 2009)
Jerami padi	(Daifullah et al., 2007; Basta et al., 2009)
Kulit kacang	(Aworn et al., 2009); (Fouladi Tajar et al., 2009)
Buangan teh	(Yagmur et al., 2008)
Kulit bijirin	(Thinakaran et al., 2008)
Kulit avokado	(Elizalde-González dan Hernández-Montoya, 2007)
Kulit badam	(Bulut dan Tez 2007); (Demirbas et al., 2008)
Hampas padi	( Kalderis et al., 2008; Mohan et al., 2008)
Biji kurma	(El Nemr et al., 2008)
Kulit luar biji bunga matahari	(Thinakaran et al., 2008)
Kulit plum	(Tseng, 2007)
Sabut kelapa	( Namasivayam dan Sangeetha, 2008))
Hampas kayu bergergaji	(Kalavathy et al., 2005) (Prakash Kumar et al., 2005)
Tandan pokok kelapa	(Senthilkumaar et al., 2006)
Tempurung kelapa	(Daud et al., 2000; Azevedo et al., 2007)
Kulit biji kelapa sawit	(Adinata et al., 2007)
Biji aprikot	(Soleimani dan Kaghazchi, 2008)
Empulur jagung	(Teng dan Lin 2006; Aworn et al., 2009)
Rotan	(Hameed et al., 2007)
Kulit aprikot	(Önal, 2006; Karagozoglu et al., 2007)
Gentian jut	(Senthilkumaar et al., 2006)
Buluh	(Choy et al., 2005; Hameed et al., 2007)
Kulit manggis	(Ahmad dan Alrozi, 2010)
Gentian kelapa sawit	(Tan et al., 2008)

## 2.4 Rekabentuk eksperimen (RE)

Teknik RE digunakan bertujuan memberikan satu model statistik yang menghubungkan-kaitkan antara pembolehubah-pembolehubah dan hasil (respon) yang

paling optimum. Melalui kaedah ini beberapa pembolehubah boleh dipilih dan ditentukan bagi mendapatkan kesan jangkaan respon yang diinginkan. Statistik RE yang dibina merupakan satu prosedur yang paling efektif bagi merancang perjalanan eksperimen. Data yang diperolehi boleh dianalisa bagi mengesahkan nilai respon dan menentukan kesimpulan sesuatu objektif. RE juga penting kerana dapat menjimatkan masa, tenaga dan penggunaan sumber di samping menyediakan maklumat dan nilai-nilai kuantitatif yang sangat bermakna dengan bilangan ujikaji yang minimum (Gómez dan Callao, 2008).

Salah satu teknik RE adalah melalui penggunaan kaedah permukaan respon (KPR). KPR adalah satu teknik dan kaedah statistik yang digunakan untuk membina dan membangunkan kaitan antara pembolehubah-pembolehubah bebas yang dipilih dengan respon yang diperolehi daripada ujikaji. Objektif penggunaan KRP adalah untuk mendapatkan keadaan pembolehubah-pembolehubah bagi menghasilkan respon yang paling optimum.

Satu siri eksperimen dengan beberapa pembolehubah dapat menunjukkan perubahan pada respon yang dihasilkan (Karacan et al., 2007). Nilai-nilai maklumat yang diperolehi ini akan ditukarkan ke bentuk model-model eksperimen berangka. Hasilnya, semua respon dapat ditunjukkan secara grafik sama ada melalui pembinaan graf 3-dimensi atau melalui kaedah plot kontor. Plot-plot permukaan dan plot-plot kontor sangat berguna untuk menerangkan kesan keseluruhan respon yang dikehendaki dan perkaitannya dengan kombinasi-kombinasi berbeza pada pembolehubah-pembolehubah yang digunakan (Istadi dan Amin, 2005). Daripada plot graf 3-dimensi, satu binaan permukaan dihasilkan dengan pasangan pembolehubah diletakkan kepada paksi-x dan paksi-y serta respon yang dihasilkan berada pada paksi ketiga. Berdasarkan

hasilan plot ini, keadaan respon optimum dapat ditentukan. Kajian menunjukkan penggunaan kaedah ini amat berguna dalam menentukan hasilan KT yang paling optimum. Antara penggunaan awal kaedah ini adalah dalam penyediaan KT daripada hasil buluh (Hameed et al., 2007), kulit manggis (Ahmad dan Alrozi, 2010) dan gentian kelapa sawit (Hameed et al., 2008).

#### **2.4.1 Rekabentuk komposit berpusat**

Dalam kebanyakan RE, penetapan polinomial tertib kedua daripada KPR yang paling lazim digunakan adalah melalui penggunaan rekabentuk komposit berpusat (RKB). RKB merupakan set lengkap pembinaan matrik ujikaji yang bergantung kepada bilangan pertimbangan pembolehubah ( $n$ ) bagi mencapai pengoptimuman (Chan et al., 2008). Sekiranya nilai pembolehubah ditetapkan kepada 3 (seperti suhu pengaktifan ( $x_1$ ), tempoh pengaktifan ( $x_2$ ) dan nisbah jerap isi ( $x_3$ )) titik keseluruhan RKB akan terdiri daripada 8 titik faktorial ( $2^n$ ), 6 titik paksi ( $2n$ ) dan 6 titik pusat ( $n_c$ ) seperti ditunjukkan oleh Persamaan 2.1. Enam titik pusat digunakan bagi menentukan ralat eksperimen. Nilai ini membawa kepada 20 siri eksperimen ( $N$ ) yang diperlukan terhadap ujikaji berkenaan.

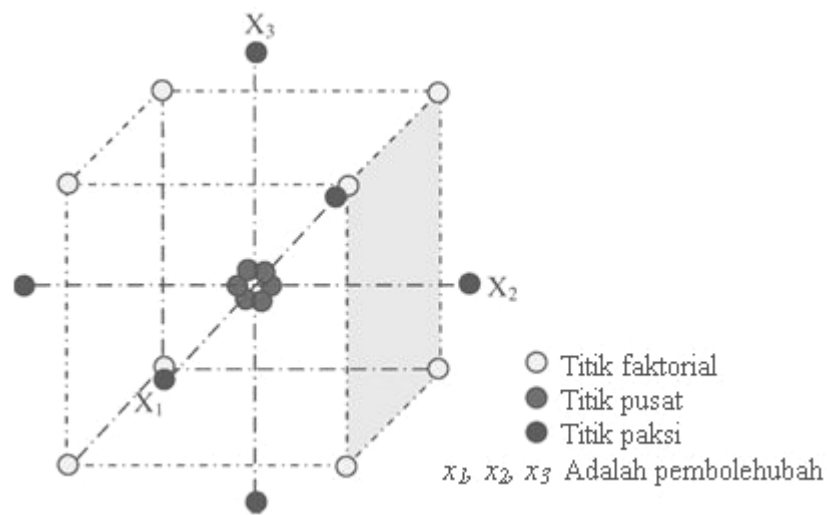
$$N = 2^n + 2n + n_c = 2^3 + 2(3) + 6 = 20 \quad (2.1)$$

Gambaran RKB seperti ditunjukkan di dalam Rajah 2.1 dapat memperlihatkan rekabentuk pecahan faktorial dengan titik pusatnya dilingkungi sekumpulan titik-titik tambahan yang memberikan lingkungan kepada hasil-hasil jangkaan. Jarak daripada pusat rekabentuk kepada titik faktorial ditetapkan sebagai  $\pm 1$  unit. Manakala jarak daripada pusat rekabentuk ke titik paksi ditetapkan sebagai  $\pm \alpha$  dan nilai ini ditentukan oleh  $\pm \alpha = (2^n)^{1/4}$  (Edwards dan Jutan, 1997). Dengan mempertimbangkan nilai



pembolehubah  $n = 3$ , maka nilai  $\pm\alpha$  adalah bersamaan 1.682 dan nilai ini dirujuk sebagai nilai titik paksi atau keadaan boleh putar bagi model RKB berkenaan. Keadaan boleh putar bermaksud nilai varians bagi respon adalah sama untuk sebarang nilai jarak pembolehubah bebas daripada titik pusat rekabentuk. Dengan kata lain, nilai varians bagi respon yang dijangkakan adalah malar untuk sebarang kedudukan pada sfera pembentukan (Mogtgomery, 2009).

RKB sangat sesuai bagi menetapkan permukaan kuadratik dan amat membantu mengoptimumkan penggunaan pembolehubah-pembolehubah yang efektif dengan bilangan ujikaji yang minimum serta dapat menganalisa interaksi sesama pembolehubah yang digunakan melalui penggunaan analisis varians (AV) (Azargohar dan Dalai, 2005).



Rajah 2.1 Pembinaan RKB dengan penggunaan tiga faktor pembolehubah (Zhang et al., 2007).

Persamaan polinomial tertib kedua (rujuk Persamaan 2.2) kemudiannya dibina daripada data-data eksperimen yang diperolehi berdasarkan rekabentuk Rajah 2.1 bagi menunjukkan model permukaan respon (Montgomery, 2009)

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + (\sum_{i=1}^n b_{ii} x_i)^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n b_{ij} x_i x_j \quad (2.2)$$

di mana

$Y$  = respon yang dikira oleh model

$b_0$  = pekali malar

$b_i$  = pekali kesan bagi persamaan lurus

$b_{ii}$  = pekali kesan bagi persamaan kuadratik

$b_{ij}$  = pekali kesan silangan-hasil

$x_i, x_j$  = pembolehubah bebas

## **2.5 Penyediaan karbon teraktif**

Penyediaan KT adalah melalui proses pengkarbonan dan diikuti proses pengaktifan. Proses pengaktifan boleh dibahagikan kepada tiga kaedah iaitu kaedah fizikal melalui penggunaan gas (seperti karbon dioksida atau stim), kaedah kimia dengan menggunakan agen-agen kimia (KOH,  $ZnCl_4$ , HCl, dan sebagainya) dan gabungan kepada kedua-dua proses berkenaan (Ahmad dan Alrozi, 2010). Kedua-dua proses pengkarbonan dan pengaktifan ini sangat bergantung kepada pembolehubah-pembolehubah proses yang digunakan seperti suhu dan tempoh tindakbalas dalam menentukan hasil akhir KT yang terbaik.

### **2.5.1 Pengkarbonan**

Proses pengkarbonan merupakan proses awal penghasilan karbon atau arang daripada prekursor melalui penyingkiran terma jirim-jirim meruap di bawah atmosfera lengai. Lazimnya gas nitrogen digunakan. Gas-gas yang meruap daripada proses ini terdiri daripada gas karbon dioksida, karbon monoksida, hidrogen, metana dan sebahagian hidrokarbon-hidrokarbon ringan (Choy et al., 2005). Tujuan pengkarbonan

adalah untuk memaksimumkan kandungan karbon dan menyediakan tapak awal pembinaan liang pada arang berkenaan (Daud et al., 2000). Luas permukaan dan keupayaan penyerapan arang adalah sangat kecil kerana struktur-struktur berliang masih belum dibentuk (Ahmad et al., 2009). Pembolehubah penting penentuan arang yang berkualiti adalah suhu, tekanan, kadar pemanasan dan tempoh tindakbalas. Apabila suhu dan tempoh pengkarbonan meningkat, kandungan hasil arang akan berkurangan akibat peningkatan penyingkiran jirim-jirim meruap dan kandungan karbon tetap akan meningkat (Carrier et al., 2011). Julat suhu dan tempoh pengkarbonan yang optimum kebanyakan prekursor daripada pelbagai sisa pertanian adalah antara 400-1000 °C dan 1-3 jam (Ioannidou dan Zabaniotou, 2007). Oleh itu, penentuan kepada kualiti arang yang baik merupakan permulaan kepada penghasilan KT yang bermutu.

### **2.5.2 Pengaktifan**

Tujuan pengaktifan adalah untuk meningkatkan isipadu liang yang dihasilkan daripada proses pengkarbonan dan untuk pembentukan liang-liang baru (Tseng, 2006). Hasil ini dinamakan KT. Umumnya struktur dan saiz liang bagi KT adalah berbeza bergantung kepada bentuk semulajadi prekursor dan juga proses pengaktifan yang digunakan. Proses pengaktifan terbahagi kepada tiga kaedah iaitu kaedah fizikal, kimia dan kimiafizikal.

#### **2.5.2(a) Pengaktifan fizikal**

Pengaktifan fizikal adalah proses penghasilan KT daripada arang dengan menggunakan gas karbon dioksida, steam atau gas oksigen. Agen pengaktifan ini akan bertindakbalas dengan karbon bagi menghasilkan gas karbon monoksida. Penggunaan

gas karbon dioksida lebih meluas digunakan berbanding stim kerana gasnya yang bersih, mudah dikendalikan dan proses pengaktifan senang dikawal kerana kadar tindakbalasnya perlahan (Zhang et al., 2007). Penggunaan oksigen dalam pengaktifan kurang sesuai kerana tindakbalas antara karbon dan oksigen merupakan tindakbalas eksotermik yang akan meningkatkan aliran terma dan pembakaran yang agresif (Gaňan et al., 2004).

Pembolehubah-pembolehubah yang mempengaruhi hasil KT adalah suhu pengaktifan, tempoh tindakbalas dan agen tindakbalas yang digunakan (Ahmad dan Alrozi, 2010). Suhu pengaktifan lazimnya lebih tinggi (800-1000 °C) berbanding suhu pengaktifan kimia. Sentorun-Shalaby et al., (2006) menunjukkan suhu dan tempoh pengaktifan memainkan peranan yang sangat penting dalam membentuk struktur liang KT daripada biji aprikot. Mereka mendapati, penggunaan suhu antara 650-700 °C telah memberikan isipadu liang yang kecil dan penggunaan suhu yang lebih tinggi daripada 800 °C telah menyebabkan hasil KT merosot dengan ketara akibat kadar pemeruapan yang meningkat serta struktur liangnya juga lebih besar. Bagaimanapun suhu pengaktifan yang optimum bagi kebanyakan sisa pertanian bergantung kepada bahan mentah berkenaan, suhu pengaktifan, agen pengaktifan yang digunakan dan kandungan jirim-jirim meruap yang terdapat di dalam bahan berkenaan (Aworn et al., 2008).

#### **2.5.2(b) Pengaktifan kimia**

Pengaktifan kimia adalah proses yang melibatkan penggunaan agen-agen kimia bagi pembentukan saiz dan isipadu liang yang lebih besar (Chandra et al., 2007). Antara agen kimia yang digunakan adalah kalium hidroksida (KOH), natrium hidroksida (NaOH), kalium karbonat ( $K_2CO_3$ ), natrium karbonat ( $Na_2CO_3$ ), asid fosforik ( $H_3PO_4$ )

dan asid hidroklorik (HCl) (Rajgopal et al., 2006). Antara kelebihan pengaktifan kimia adalah tidak memerlukan suhu yang tinggi (Sudaryanto et al., 2006). Namun langkah-langkah pembasuhan diperlukan bagi penyingkiran agen-agen kimia. Di samping itu, terdapat kemungkinan agen-agen kimia menyumbang kepada hakisan terhadap peralatan yang digunakan (Yener et al., 2008).

Penggunaan NaOH sangat efektif dalam pembentukan struktur liang yang kecil berbanding KOH. Keadaan ini disebabkan keupayaan ion hidroksida kedua-dua alkali berkenaan yang berbeza (Tajar et al., 2009). Penggunaan  $\text{ZnCl}_2$  juga banyak menarik minat para penyelidik sebagai agen kimia pengaktifan. Namun,  $\text{ZnCl}_2$  merupakan sejenis sebatian yang tidak mesra alam kerana banyak mendatangkan masalah dalam pelupusan (Guo dan Lua, 2002).

Penggunaan agen kimia terhadap arang, didapati lebih berkesan berbanding penggunaan secara terus pada prekursor asal yang belum mengalami pengkarbonan. Ini kerana keadaan liang-liang halus pada arang yang telah mengalami proses pengkarbonan adalah lebih mudah bertindakbalas secara langsung dengan agen kimia yang digunakan (Cao et al., 2006). Penggunaan agen kimia terhadap arang juga boleh membentuk struktur pautan silang yang lebih baik, mengurangkan tindakbalas kompleks antara agen kimia dan sebatian hidrokarbon lain serta mengurangkan pembentukan cecair buburan likat.

### **2.5.2(c) Pengaktifan kimiafizikal**

Proses pengaktifan kimiafizikal melibatkan gabungan kedua-dua proses yang dinyatakan dalam Seksyen 2.5.2(a) dan 2.5.2(b). Suhu pengaktifan proses ini adalah di antara 600-850 °C dengan kehadiran agen kimia dan agen pengoksidaan seperti karbon

dioksida untuk memberikan kesan penggasan yang lebih tinggi (Salman dan Hameed, 2010). Meskipun tindakbalas ini melibatkan kos yang agak tinggi, namun keupayaannya mampu memberikan hasil yang berkualiti (Mohd Din et al., 2009).

Penggunaan kaedah kimiafizikal melibatkan penggunaan agen kimia NaOH dan agen pengoksidaan CO<sub>2</sub> masih lagi kurang dilaporkan bagi penghasilan pelbagai KT daripada sisa pertanian termasuk penggunaan KBG. Hasil KT yang telah dilaksanakan menggunakan kaedah kimiafizikal dengan penggunaan pelbagai agen kimia dan penggasan CO<sub>2</sub> atau stim ditunjukkan dalam Jadual 2.2.

## **2.6 Pencirian karbon teraktif**

Penggunaan KT dalam aplikasi kejuruteraan terutamanya sebagai bahan penyerap sangat bergantung kepada ciri-ciri dan sifat-sifat bahan berkenaan. Dua sifat utama yang menentukan keupayaan bahan ini adalah sifat fizikal dan sifat kimia. Sifat-sifat fizikal yang penting adalah keupayaan penghasilan KT berkenaan selepas pengaktifan, luas permukaan, isipadu liang, saiz liang dan morfologi permukaannya. Manakala sifat-sifat kimia yang menentukan keupayaan KT adalah kehadiran unsur-unsur dan sebatian di dalam bahan berkenaan, jenis-jenis ikatan dan fasa yang hadir dalam bahan berkenaan.

Jadual 2.2 Hasiln KT dengan penggunaan kaedah kimiafizikal yang melibatkan agen kimia dan gas pengoksidaan

<b>Prekursor</b>	<b>Suhu dan Tempoh pengkarbonan (°C/jam)</b>	<b>Agenn kimia dan gas pengoksidaan</b>	<b>NJI (bahan kimia:arang)</b>	<b>Suhu dan tempoh pengaktifan (°C/jam)</b>	<b>Rujukan</b>
Empulur Jagung	450/2	NaOH	0.5-6.0:1.0	780/2	(Tseng, 2006)
	-	KOH/CO <sub>2</sub>	0.15:1.0	800/1	(Tsai et al., 2001)
	-	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /CO <sub>2</sub>	0.38:1.0	800/1	(Tsai et al., 2001)
Biji plum	450/2	NaOH	0.0-4.0:1.0	780/2	(Tseng, 2007)
Antrasit	-	NaOH	1.0-3.0:1.0	600-830/2	(Perrin et al., 2005)
	-	NaOH	1.0-4.0:1.0	730/2	(Lillo-Ródenas et al., 2001)
Gentian kelapa sawit	700/2	KOH/CO <sub>2</sub>	1.0-4.9:1.0	850/1	(Hameed et al., 2008)
Buluh	700/1	KOH/CO <sub>2</sub>	1.0:1.0	850/2	(Hameed et al., 2007)
	700/1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub>	1.0:1.0	850/2	(Hameed et al., 2007)
Tempurung kelapa	700/2	KOH/CO <sub>2</sub>	1.0:1.0	850/2	(Mohd Din et al., 2009)
	500/3	ZnCl <sub>2</sub> /stim	1.0:1.0	900/0.5	(Azevedo et al., 2007)
	700/1	KOH/CO <sub>2</sub>	1.0-3.9:1.0	750-950/2	(Tan et al., 2008)
Kulit manggis	700/1-3	KOH/CO <sub>2</sub>	1.0-4.35:1.0	700-900/2	(Ahmad dan Alrozi, 2010)
Kulit biji kelapa sawit	500/3	ZnCl <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	1.0-4.0:1.0	500/1	(Hussein et al., 1996)
	600/2	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub>	-	800/1	(Guo dan Lua, 2000)
	700/2	KOH/CO <sub>2</sub>	1.0:1.0	850/2	(Tan et al., 2008)
	600/2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub>	-	800/1	(Guo dan Lua, 1999)
Kulit pistachio	-	KOH/stim	3.0:1.0	450/1 dan 780/1	(Wu et al., 2005)
Hampas padi	-	ZnCl <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	3.0:1.0	600/1	(Yalçın dan Sevinç, 2000)
Tandan kelapa sawit	700/2	KOH/CO <sub>2</sub>	3.75:1.0	850/1	(Salman dan Hameed, 2010)
Biji kurma	700/2	KOH/CO <sub>2</sub>	3.0:1.0	850/1	(Hameed et al., 2009)

### **2.6.1 Sifat-sifat fizikal**

#### **2.6.1(a) Hasil karbon teraktif**

Peratus hasilan KT dapat ditentukan dengan mempertimbangkan nisbah berat kering  $W_c$  yang telah dihasilkan dengan berat basah  $W_o$  prekursor berkenaan sebelum proses pengkarbonan dijalankan. Hubungan ini ditunjukkan dalam Persamaan 2.3

$$\text{Peratus hasilan, \%} = \frac{W_c}{W_o} \times 100 \quad (2.3)$$

Nilai peratusan ini boleh dirujuk sebagai kecekapan proses pengaktifan (Suzuki et al., 2007). Nilai hasilan umumnya berkurang selepas proses pengkarbonan dan pengaktifan akibat penyingkiran jirim-jirim meruap. Hasilan ini juga berkurang dengan peningkatan suhu dan tempoh pengaktifan serta dengan peningkatan jumlah NJI yang tinggi (Adinata et al., 2007).

#### **2.6.1(b) Luas dan liang permukaan**

Luas permukaan, isipadu dan saiz liang merupakan sifat-sifat penting bagi KT. Sifat-sifat ini mampu meningkatkan keupayaan dan keberkesanan KT terutamanya dalam penggunaannya sebagai agen penjerapan (Guo et al., 2009). Luas permukaan per isipadu yang lebih besar dapat menyediakan tapak permukaan aktif yang lebih tinggi untuk bertindakbalas. Luas permukaan liang dapat ditentukan melalui penggunaan isoterma penjerapan-penyahjerapan  $N_2$ . Kaedah ini telah diperkenalkan oleh Brunauer, Emmett dan Teller (BET). Kaedah ini digunakan pada tekanan  $10^{-6}$  hingga 1 atm dan dilaksanakan pada suhu  $-196^\circ\text{C}$ . Penjerapan  $N_2$  pada suhu yang rendah dapat diplot bagi mendapatkan jumlah  $N_2$  yang diperlukan untuk membentuk monolapisan. Nilai luas

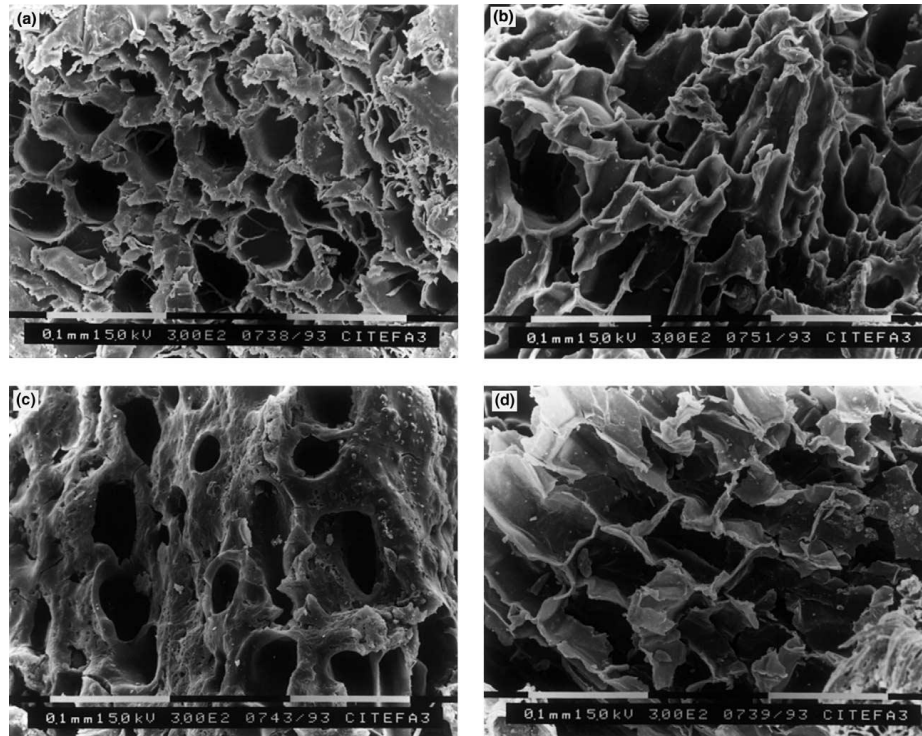


permukaan BET yang besar sering merujuk kepada pembentukan liang-liang mikro dan meso pada permukaan KT berkenaan (Guo et al., 2009)).

Penggunaan pembolehubah yang berlainan seperti agen kimia dan suhu pengaktifan turut memberi kesan kepada luas permukaan yang dihasilkan. Oliveira et al., (2009) dalam kajiannya mendapati luas permukaan berubah dengan penggunaan agen pengaktifan yang berlainan bagi KT yang dihasilkan daripada hampas kopi dengan luas permukaan 965, 1522 dan 1374 m<sup>2</sup>/g masing-masing bagi penggunaan agen pengaktifan FeCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub> dan gabungan ZnCl<sub>2</sub> berserta FeCl<sub>3</sub>. Pembentukan jenis-jenis liang pada sesuatu permukaan boleh dikelaskan berdasarkan IUPAC, (1982) iaitu sebagai mikroliang ( $d < 2$  nm), mesoliang ( $d = 2-50$  nm) dan makroliang ( $d > 50$  nm).

#### **2.6.1(c) Morfologi permukaan**

Morfologi permukaan boleh dianalisa dengan mikroskop imbasan elektron (SEM). SEM digunakan bagi menunjukkan permukaan hasilan KT dengan struktur-struktur berliang dan juga menunjukkan perubahan-perubahan yang berlaku pada permukaan setelah mengalami proses pengkarbonan dan pengaktifan. Rajah 2.2 menunjukkan hasilan KT yang telah dihasilkan daripada batang *arundo donax* yang menunjukkan struktur berliang pada saiz, suhu dan NJI yang berbeza (Vernersson et al., 2002). Boleh diperhatikan bahawa permukaan yang berliang mampu memberikan luas permukaan yang tinggi pada hasilan KT berkenaan bagi penyediaan tapak aktif yang lebih besar.



Rajah 2.2 Morfologi KT daripada batang *arundo donax* pada suhu pengkarbonan dan NJI yang berbeza; (a) keadaan sebelum pengkarbonan, (b) KT pada 400 °C dan NJI 1.5, (c) KT pada 500 °C dan NJI 2.0, dan (d) KT pada 500 °C dan NJI 2.5 (Vernersson et al., 2002)

## 2.6.2 Sifat-Sifat Kimia

### 2.6.2(a) Analisis penghampiran dan muktamad

Analisis penghampiran digunakan bagi menentukan peratusan kandungan karbon tetap, jirim meruap, kelembapan dan abu. Manakala analisis muktamad dilaksanakan bagi menentukan jumlah peratusan unsur-unsur yang hadir seperti karbon, hidrogen, sulfur dan sebagainya. Sun dan Jiang, (2010) dalam analisis penghampirannya terhadap KT berasaskan KBG melalui proses pengaktifan stim mendapati hasil akhir KT tersebut terdiri daripada 9.2, 5.7, 1.6 dan 83.4% masing-masing bagi kelembapan, jirim meruap, abu dan karbon tetap.

Analisis muktamad terhadap KT daripada kebanyakan sisa pertanian menunjukkan berlakunya penurunan dalam kandungan sulfur dan hidrogen hasil daripada pemecahan rantaian molekul-molekul organik selepas melalui proses pengkarbonan dan pengaktifan (Mohd Din et al., 2009). Jadual 2.3 menunjukkan analisis penghampiran bagi kebanyakan sisa pertanian yang digunakan dalam penghasilan KT.

#### **2.6.2(b) Analisis kimia permukaan**

Kimia permukaan juga merupakan faktor penting yang perlu dipertimbangkan bagi menentukan keupayaan penggunaan KT. Spektroskopi inframerah transformasi Fourier (FTIR) digunakan bagi menentukan kumpulan-kumpulan berfungsi yang hadir pada permukaan. Antara kumpulan berfungsi ini adalah alkohol dan fenol dengan julat getaran  $\text{-OH}$  antara  $2900\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ . Manakala getaran antara  $2930\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$  lebih tertumpu kepada kumpulan hidroksil bebas yang berinteraksi pada permukaan karbon. Kumpulan aromatik karbon dapat diketahui pada getaran antara  $1300\text{-}1750$

Jadual 2.3 Analisis penghampiran bagi bahan buangan pertanian dan hasilan KT

Sampel	(Prekursor) Pembolehubah %				(KT) Pembolehubah %				Rujukan
	Kelem-bapan	Jirim meruap	Karbon tetap	Abu	Kelem-bapan	Jirim meruap	Karbon tetap	Abu	
KBG	14.37	71.76	13.97	0.17	9.2	5.7	83.4	1.6	(Sun dan Jiang, 2010)
Habuk kayu getah	7.95	62.91	24.15	4.96	-	-	-	-	(Kalavathy et al., 2005)
Habuk kayu getah	7.20	69.68	23.38	0.74	-	-	-	-	(Srinivasakannan dan Zailani, 2004)
Buangan daun ru	10.7	74.5	13.6	0.4	-	-	-	-	(García-García et al., 2003)
Minyak kacang soya	9.92	69.81	14.44	5.83	-	21.02	77.78	1.20 <sup>a</sup>	(Tay et al., 2009)
					-	13.71	85.31	0.98 <sup>b</sup>	
					-	18.57	77.77	3.66 <sup>c</sup>	
					-	17.43	79.89	2.68 <sup>d</sup>	
Biji Mangga	4.34	75.77	19.31	0.58	-	-	-	-	(Elizalde dan Hernández, 2007)
Kulit buah oak	11.5	71.0	10.8	6.7	-	-	-	-	(Timur et al., 2010)
Buangan teh	5.1	66.3	24.2	4.4	-	-	-	-	(Yagmur et al., 2008)
Biji kelapa sawit	-	80.8	17.3	1.9	-	-	-	-	(Guo dan Lua, 2000)
Empulur jagung	-	-	-	-	6.97	2.43	80.72	9.88	(Ioannidou et al., 2010)
Kulit zaitun	-	-	-	-	12.94	6.33	63.38	17.35	
Batang soya	-	-	-	-	5.93	7.07	46.40	40.6	
Batang anggur	-	-	-	-	8.68	8.95	56.21	26.17	
Kulit Manggis	9.49	60.13	28.48	1.90	9.08	16.36	72.93	1.63	(Ahmad dan Alrozi, 2010)

(-) tiada data, <sup>a</sup>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/600 °C, <sup>b</sup>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/800 °C, <sup>c</sup>KOH/600 °C, <sup>d</sup>KOH/800 °C

$\text{cm}^{-1}$ . Manakala julat sekitar  $1125 \text{ cm}^{-1}$  merujuk kepada getaran ikatan C-O yang hadir daripada kumpulan eter dan alkohol (Foo dan Hameed, 2010).

Kajian ke atas KT daripada kelapa sawit oleh Hameed et al., (2009) mendapati empat kumpulan berfungsi utama yang hadir adalah puncak  $3850 \text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan kehadiran kumpulan -OH untuk getaran kumpulan fenol dan alkohol,  $1670 \text{ cm}^{-1}$  untuk kumpulan aromatik C=C,  $1068 \text{ cm}^{-1}$  untuk getaran C-O-C dan  $828 \text{ cm}^{-1}$  untuk puncak C-H bagi getaran benzen yang berada di luar satah. Getaran C-H dan O-H adalah yang paling lazim dijumpai dalam hampir kesemua KT. Ioannidou et al., (2010) mendapati kumpulan berfungsi yang hadir dalam KT adalah kumpulan alkena, ester, aromatik, keton, alkohol, hidroksil dan karboksil. Namun kumpulan asid karboksilik dan getaran logam karbonat juga sering diperolehi yang masing-masing merujuk kepada bakian HCl dan hasil tindakbalas karbon dan alkali yang tidak disingkirkan sepenuhnya semasa pembasuhan dijalankan (Hameed et al., 2009).

### **2.6.2(c) Analisis pembelauan sinar-X**

Pembelauan sinar-X (XRD) digunakan bagi pencirian fasa-fasa KT yang dihasilkan. Umumnya fasa KT adalah amorfus. Namun Ioannidou et al., (2010) dalam kajiannya mendapati fasa amorfus KT yang dihasilkan daripada sisa pertanian turut mengandungi sebatian-sebatian semulajadi lain yang datang daripada abu seperti aluminium silikat, kalsium silikat terhidrat, kalium ferum oksida, magnetit dan ferum oksida. Keadaan yang sama juga berlaku pada Singh et al., (2008) yang mendapati terdapatnya sebatian CaP dan  $\text{CaO}_2$  dalam fasa amorfus KT yang disediakan daripada *parthenium*. Kemungkinan wujudnya bendasing luar termasuk sebatian logam karbonat daripada penggunaan agen kimia pengaktifan atau daripada unsur semulajadi bahan

prekursor juga boleh berlaku. Sebaliknya fasa amorfus KT ini juga boleh bertukar kepada fasa grafit berhablur sekiranya suhu dan tekanan yang lebih tinggi dikenakan (Zhao et al., 2009).

## **2.7 Bahan pencelup**

Penyediaan dan penggunaan bahan pencelup merupakan salah satu aktiviti tertua dalam sejarah tamadun manusia. Penggunaan bahan ini dipercayai telah digunakan oleh penduduk di negara Cina seawal tahun 2600 sebelum Masihi. Namun sejarah penggunaan bahan ini mula diperluaskan pada tahun 1856 oleh William Henry Perkin, (1838-1907). Beliau telah memperkenalkan bahan pencelup sintetik pertama yang dikenali sebagai *mauveine* (Gupta dan Suhas, 2009). Bahan pencelup boleh juga dikategorikan sebagai bahan pewarna, bahan pengionan atau sebatian aromatik organik yang boleh memberikan tarikan kimia terhadap sesuatu substrat yang digunakan. Antara substrat yang digunakan adalah tekstil, kulit, plastik, kertas dan cat. Kebanyakan bahan pencelup digunakan sebagai larutan akues bagi memudahkan tindakbalas dengan bahan substrat.

Bahan ini boleh diperolehi melalui sumber semulajadi seperti tumbuh-tumbuhan atau mineral semulajadi dengan sedikit pemprosesan atau digunakan terus tanpa sebarang proses. Meskipun begitu, sumber semulajadi utama penghasilan bahan ini adalah daripada bahagian tumbuh-tumbuhan seperti akar, buah daripada jenis beri, kulit dan daun daripada kayu-kayan terpilih. Kini penghasilan bahan pencelup telah dihasilkan secara meluas melalui kaedah sintetik. Antara kelas-kelas kimia bahan pencelup yang banyak digunakan dalam industri masa kini adalah melibatkan hasil